

04. 3. 2004

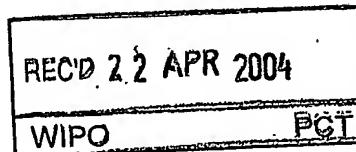
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-096866
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2003-096866]



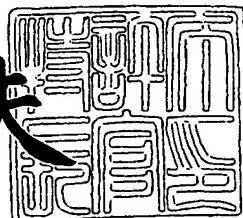
出願人 独立行政法人 科学技術振興機構
Applicant(s): 住友特殊金属株式会社
町田 憲一

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3029282

【書類名】 特許願
【整理番号】 RX03P04
【提出日】 平成15年 3月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01F 1/053
C23C 10/28

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県磐田郡福田町一色94番地
【氏名】 鈴木 俊治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府箕面市粟生間谷西1丁目4番地 グリーンヒル東
箕面5棟401号
【氏名】 町田 憲一

【発明者】

【住所又は居所】 京都府亀岡市余部町前川原37番地の11
【氏名】 坂口 英二

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市稻津3丁目10番9号
【氏名】 石垣 尚幸

【特許出願人】

【識別番号】 396020800
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 000183417
【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 300011416
【氏名又は名称】 町田 憲一

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超小型製品用の微小、高性能希土類磁石とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁石ブロック素材の切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成された穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石であって、該磁石は、表面積／体積の比が 2 m m^{-1} 以上で、かつ体積が 100 mm^3 以下であり、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に R 金属（但し、R は、Y 及び Nd、Dy、Pr、Ho、Tb から選ばれる希土類元素の 1 種又は 2 種以上）を、磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質して $(B H)_{\max}$ が 280 k J/m^3 の以上の磁気特性を有することを特徴とする超小型製品用の微小、高性能希土類磁石。

【請求項 2】 該磁石が Nd-Fe-B 系又は Pr-Fe-B 系であり、R 金属が Dy 又は Tb であることを特徴とする請求項 1 記載の微小、高性能希土類磁石。

【請求項 3】 磁石ブロックの切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成された、変質損傷した表面を有する穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石を、減圧槽内に支持し、該減圧槽内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化した R 金属又は R 金属を含む合金（但し、R は、Y 及び Nd、Dy、Pr、Ho、Tb から選ばれる希土類元素の 1 種又は 2 種以上）を、該磁石の表面の全部又は一部に 3 次元的に飛来させて成膜し、かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に R 金属を磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。

【請求項 4】 上記拡散浸透は成膜しながら行うことを特徴とする請求項 3 記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。

【請求項 5】 物理的手法が、該希土類磁石周辺に配置した R 金属又は R 金属を含む合金から成る複数のターゲットを、イオン衝撃によって微粒子化させて該希土類磁石表面に膜を形成するスパッタリング法、又は R 金属又は R 金属を含む

合金を溶融蒸発させて発生した粒子をイオン化させて該希土類磁石表面に膜を形成するイオンプレーティング法であることを特徴とする請求項3又は4記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。

【請求項6】所定距離だけ離して対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間に該希土類磁石を回転又は転動自在に保持してスパッタリングすることにより該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする請求項5記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。

【請求項7】対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間まで延びる電極線を配置し、穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状希土類磁石の穴に該電極線を挿入して保持し、該電極線を回転軸として該磁石を回転させながら微粒子化したR金属又はR金属を含む合金を飛来させて、該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする請求項6記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。

【請求項8】対向配置したターゲットは該円筒形状又は円盤形状磁石の中心軸方向と同心状に配置した輪状ターゲットであることを特徴とする請求項7記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Nd-Fe-B系又はPr-Fe-B系などの希土類磁石、特に、超小型モータなどの超小型製品用の微小、高性能希土類磁石とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

Nd-Fe-B系の希土類焼結磁石は、永久磁石の中でも最も高性能磁石として知られており、ハードディスクドライブのボイスコイルモータ（VCM）や磁気断層撮影装置（MRI）用の磁気回路などに幅広く使用されている。また、この磁石は内部組織がNd₂Fe₁₄B主相の周りを薄いNdリッチ副相が取り囲んだミクロ組織を持つことによって保磁力を発生させ、高い磁気エネルギー積を示す

ことが知られている。

【0003】

一方、焼結磁石を実際のモータ等に使用する場合には、研削加工によって最終的な寸法と同心度などを得ることが実際に行われているが、この際に微小な研削クラックや酸化などによって磁石表面層のNdリッチ相が損傷を受け、その結果として磁石表面部分の磁気特性が磁石内部の数分の1にまで低下してしまう。

【0004】

この現象は、特に、体積に対する表面積比率が大きな微小磁石において著しく、例えば、(BH)_{max}が360kJ/m³である一辺が10mmの角ブロック磁石を1×1×2mmに切断・研削した場合、(BH)_{max}は240kJ/m³程度に低下し、Nd-Fe-B系希土類磁石本来の特性が得られない。

【0005】

Nd-Fe-B系焼結磁石のこのような欠点を改善するため、機械加工によって生じた変質層を、機械的研磨や化学的研磨で除去する方法が提案されている（例えば、特許文献1）。また、研削加工した磁石表面に希土類金属を被着して拡散熱処理をする方法が提案されている（例えば、特許文献2）。また、Nd-Fe-B系磁石表面にSmCo膜を形成する方法が見られる（例えば、特許文献3）。

【0006】

【特許文献1】

特開平9-270310号公報

【特許文献2】

特開昭62-74048号（特公平6-63086号）公報

【特許文献3】

特開2001-93715号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記の特許文献1記載の方法は、変質層はおよそ10μm以上と推定されるため研磨に時間がかかること、高速研磨をすると変質層を新たに生じてしまうこと

、さらに、化学研磨では酸液が焼結磁石の空孔に残存して腐食痕を発生しやすいこと、等の問題があった。

【0008】

特許文献2には、焼結磁石体の被研削加工面の加工変質層に希土類金属薄膜層を形成し、拡散反応により改質層を形成することが開示されているが、具体的には長さ20mm×幅5mm×厚み0.15mmの薄い試験片にスパッタ膜を形成した実験結果が記載されているだけで、得られる(BH)_{max}は高々200kJ/m³である。

【0009】

さらに、特許文献3記載の方法は、単に成膜したままではNd₂Fe₁₄B相やNdリッチ相への金属的な反応がないために磁気特性の回復は困難であり、また、熱処理によってSmが磁石内部に拡散するとNd₂Fe₁₄B相の結晶磁気異方性を低下させるために特性回復は難しい。さらに、成膜時は試料を裏返して2回スパッタする方法がとられているため、成膜の生産性と膜厚の均一性などに難点がある。

【0010】

近年、例えば、携帯電話用振動モータには外径約2mmのNd-Fe-B系円筒状焼結磁石が多く使用されているが、その磁気特性を実測すると230kJ/m³前後であるため、振動強度を低下させずさらに小型化することが困難である。さらに、今後マイクロロボットや体内診断用マイクロモータに要求される高出力・超小型アクチュエータへの適用は一層難しい状況にある。

本発明では、上記のような従来技術の問題を解決し、高性能な希土類磁石を得ることを目的とし、特に、小体積の希土類磁石、及びそれを用いた超小型モータの製作に有効な手段を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、焼結磁石ブロックを切断、穴あけ、研削、研磨等により機械加工した微小磁石を製造する際の加工損傷による磁気特性の劣化について鋭意調査と対策実験を重ねた結果、希土類磁石本来の磁気特性を回復させた超小型製品用

の微小、高性能希土類磁石の開発に成功した。

【0012】

すなわち、本発明は、（1）磁石ブロック素材の切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成された穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石であって、該磁石は、表面積／体積の比が 2 mm^{-1} 以上で、かつ体積が 100 mm^3 以下であり、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部にR金属（但し、Rは、Y及びNd、Dy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類元素の1種又は2種以上）を、磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質して $(BH)_{\max}$ が 280 kJ/m^3 以上の磁気特性を有することを特徴とする超小型製品用の微小、高性能希土類磁石、である。

また、本発明は、（2）該磁石がNd-Fe-B系又はPr-Fe-B系であり、R金属がDy又はTbであることを特徴とする上記（1）の微小、高性能希土類磁石、である。

【0013】

また、本発明は、（3）磁石ブロックの切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成された、変質損傷した表面を有する穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石を、減圧槽内に支持し、該減圧槽内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化したR金属又はR金属を含む合金（但し、Rは、Y及びNd、Dy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類元素の1種又は2種以上）を、該磁石の表面の全部又は一部に3次元的に飛来させて成膜し、かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部にR金属を磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質することを特徴とする上記（1）又は（2）の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

また、本発明は（4）上記拡散浸透は成膜しながら行うことを特徴とする上記（3）3記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

【0014】

また、本発明は（5）物理的手法が、該希土類磁石周辺に配置したR金属又は

R金属を含む合金から成る複数のターゲットを、イオン衝撃によって微粒子化させて該希土類磁石表面に膜を形成するスパッタリング法、又はR金属又はR金属を含む合金を溶融蒸発させて発生した粒子をイオン化させて該希土類磁石表面に膜を形成するイオンプレーティング法であることを特徴とする上記（3）又は（4）の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

また、本発明は（6）所定距離だけ離して対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間に該希土類磁石を回転又は転動自在に保持してスパッタリングすることにより該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする上記（5）の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

また、本発明は（7）対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間まで伸びる電極線を配置し、穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状希土類磁石の穴に該電極線を挿入して保持し、該電極線を回転軸として該磁石を回転させながら微粒子化したR金属又はR金属を含む合金を飛来させて、該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする上記（6）の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

また、本発明は（8）対向配置したターゲットは該円筒形状又は円盤形状磁石の中心軸方向と同心状に配置した輪状ターゲットであることを特徴とする上記（7）の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

【0015】

【作用】

磁石ブロックを切断、穴あけ、研削、研磨等により機械加工すると、磁石表面部は変質損傷し、磁気特性が低下する。この変質損傷した表面を有する磁石表面にY及びNdを始めとしてDy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類金属の一種以上の単独又は各金属を相当量含有する合金を成膜して磁石内部に拡散させると、例えば、Nd-Fe-B系希土類磁石についてみると、これらの希土類金属はNd₂Fe₁₄B主相及びNdリッチ粒界相のNdと同種の希土類金属であるためにNdと親和性が良く、Ndリッチ相と主に反応して機械加工によって変質損傷した部分を容易に修復し磁気特性を回復する機能を果たす。

【0016】

また、これらの希土類金属の一部が拡散によってNd₂Fe₁₄B主相に入り込んでNd元素と置換した場合には、いずれの希土類金属も主相の結晶磁気異方性を増加させ、保磁力が増加して磁気特性を回復させる働きを有している。特に、Tbが主相のNd元素を全て置換したTb₂Fe₁₄Bの室温における結晶磁気異方性は、Nd₂Fe₁₄Bの約3倍であるために大きな保磁力が得られ易い。Pr-Fe-B系磁石についても同様な回復機能が得られる。

【0017】

希土類金属が拡散処理によって浸透する深さは、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上とする。例えば、Nd-Fe-B系焼結磁石の結晶粒径はおよそ6～10μmであるので、磁石最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する3μm以上が最低限必要である。これ未満では結晶粒子を包むNdリッチ相との反応が不充分となり、磁気特性の回復がわずかなものとなる。3μm以上深くなると保磁力が緩やかに増加し、Nd₂Fe₁₄B主相のNdと置換して保磁力をさらに高める効果があるが、過度に深く拡散すると残留磁化を下げる場合があるため、拡散処理条件を調整して所望の磁気特性とする深さが望ましい。

【0018】

本発明において、表面改質による磁気特性の回復は希土類磁石の大きさにとらわれないが、体積が小さい磁石ほど、また、体積に対する表面積比の大きい磁石ほど顕著な効果を示す。本発明者らのNd-Fe-B系焼結磁石のサイズと磁気特性についてこれまでの研究によれば、磁石サイズがおよそ2mm角ブロック以下になると、減磁曲線の角型性が悪くなつて保磁力の低下を生じることが明らかになっている。

【0019】

このサイズにおいては、磁石体積が8mm³で表面積／体積比が3mm⁻¹であることが簡単に計算される。また、円筒形状磁石の場合には、表面積／体積比がさらに増加することになり角型性や保磁力の低下が著しくなる。例として、市販の携帯電話用振動モータに搭載されている磁石の外径、内径、長さはそれぞれ2.5mm、1mm、4mm程度であり、その体積は約16.5mm³に相当する

【0020】

したがって、表面積／体積比が 2 mm^{-1} 以上で、より好ましくは 3 mm^{-1} 以上で、かつ体積がおよそ 100 mm^3 以下、さらには 20 mm^3 以下の小型磁石においては、特に表面改質による効果が著しく、市販の振動モータに搭載されているNd-Fe-B系磁石の $(BH)_{max}$ がおよそ 240 kJ/m^3 に対して、本発明においては、 280 kJ 以上、例えば $300\sim360\text{ kJ/m}^3$ の高特性が得られる。.

【0021】

本発明の方法によれば、機械加工によって変質損傷した磁石表面に希土類金属を成膜して拡散することにより、変質損傷した磁石表面層のNd等の希土類金属リッチ相を修復し、磁気特性を十分に回復させることができる。また、その結果として、微小で、高性能磁石を用いた超小型・高出力モータの実現が可能になる。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の微小、高性能希土類磁石の製造方法を製作工程にしたがって更に詳しく説明する。

本発明の方法で対象とする希土類磁石ブロック素材は、原料粉末の焼結法や原料粉末をホットプレスした後に熱間塑性加工法によって製作されたものである。これらの希土類磁石ブロック素材を切断、穴あけ、研削、研磨等により機械加工して穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱や角柱形状の微小磁石を製作する。これにより、表面積／体積の比が 2 mm^{-1} 以上で、かつ体積が 100 mm^3 以下の微小磁石を製作する。微小磁石として好適な合金系としては、Nd-Fe-B系やPr-Fe-B系などが代表的なものとして例示される。なかでも、Nd-Fe-B系焼結磁石は最も磁気特性が高いにもかかわらず機械加工による特性低下が大きいものである。

【0023】

変質損傷した表面を有する磁石表面に成膜する金属は、磁石を構成するNd等

の希土類金属リッチ相の修復強化を目的とするために、Y及びNdを始めとしてDy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類金属の一種以上の単独又はY、Nd、Dy、Pr、Ho、Tbなどの希土類金属を相当量含有する合金、例えば、Nd-Fe合金やDy-Co合金等を用いる。

【0024】

磁石表面への成膜法については特に限定されるものではなく、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、レーザーデポジション等の物理的成膜法や、CVDやMO-CVD等の化学的気相蒸着法、及びメッキ法などの適用が可能である。但し、成膜ならびに加熱拡散の各処理においては、10⁻⁷ Torr以下ならびに酸素、水蒸気等の大気由来ガスが数十ppm以下の清浄雰囲気内で行うことが望ましい。

【0025】

R金属を加熱により磁石表面から拡散浸透させる際の雰囲気が、通常入手される高純度アルゴンガス程度の純度の場合は、アルゴンガス内に含まれる大気由来ガス、すなわち、酸素、水蒸気、二酸化炭素、窒素等により、該磁石加熱時に表面に被着させたR金属が、酸化物、炭化物、窒化物となり、効率よく内部組織相まで拡散到達しないことがある。従って、R金属の加熱拡散時の雰囲気に含まれる大気由来不純物ガス濃度を50 ppm程度以下、望ましくは10 ppm程度以下とするのが望ましい。

【0026】

円筒や円盤などの形状をした微小磁石の表面の全部又は一部に極力均一な膜を形成するには、複数のターゲットから磁石表面に3次元的に金属成分を成膜させるスパッタリング法、又は金属成分をイオン化させて、静電気的な吸引強被着特性を利用して成膜させるイオンプレーティング法が特に有効である。

【0027】

また、スパッタリング作業における希土類磁石のプラズマ空間内の保持については、一個あるいは複数個の磁石を線材や板材で回転自在に保持する方法や、複数個の磁石を金網製の籠に装填して転動自在に保持する方法を採用することができる。このような保持方法により三次元的に微小磁石の表面全体に均一な膜を形

成することができる。

【0028】

上記の成膜用希土類金属は、磁石表面に単に被覆されているだけでは磁気特性の回復が認められないため、成膜した希土類金属成分の少なくとも一部が磁石内部に拡散してNdなどの希土類金属リッチ相と反応していることが必須である。このため、通常は成膜した後に500～1000℃において短時間の熱処理を行って成膜金属を拡散させる。スパッタリングの場合には、スパッタリング時のRF及びDC出力を上げて成膜することにより成膜中の磁石を上記温度範囲、例えば800℃位にまで上昇させることができるために、実質的に成膜させながら同時に拡散を行うこともできる。

【0029】

図1に、本発明の製造方法を実施するのに好適な3次元スパッタ装置の概念を示す。図1において、輪状をした成膜金属からなるターゲット1およびターゲット2を対向させて配置し、その間に水冷式の銅製高周波コイル3を配置する。円筒形状磁石4の筒内部には、電極線5が挿入されており、該電極線5はモータ6の回転軸に固定されて円筒形状磁石4を回転できるように保持している。穴のない円柱や角柱形状磁石の場合は、複数個の磁石製品を金網製の籠に装填して転動自在に保持する方法を採用できる。

【0030】

ここで、円筒形状磁石4の筒内部と電極線5との回転時の滑り防止のために、電極線5は微細な波形にねじられて筒内部に接触している。微小磁石の重さは数十mg程度なので電極線5と円筒形状磁石4との回転時の滑りはほとんど起きない。

【0031】

さらに、陰極切り替えスイッチ(A)により円筒形状磁石4の逆スパッタが実施可能な機構を有している。逆スパッタ時は電極線5を通じて磁石4を負電位にして、磁石4の表面のエッティングをする。通常スパッタ作業時はスイッチ(B)に切り替えて行う。通常スパッタ時は電極線5に電位を与えずにスパッタ成膜をするのが一般的であるが、成膜する金属の種類や膜質制御のため、場合によって

は電極線5を通じて磁石4に正のバイアス電位を与えてスパッタ成膜をすることもある。通常スパッタ中は、Arイオンとターゲット1、2から発生する金属粒子、及び金属イオンが混在したプラズマ空間7を形成して、円筒形状磁石4の表面の上下左右前後から3次元的に金属粒子が飛来して成膜される。

【0032】

このような方法で成膜した磁石は、成膜しながら拡散させていない場合は、スパッタ装置内を大気圧に戻した後にスパッタ装置に連結したグローブボックスに大気に触れずに移送して、同じく該グローブボックス内に設置した小型電気炉に装填して膜を磁石内部に拡散させるために熱処理を行う。

【0033】

なお、一般に希土類金属は酸化され易いため、成膜後の磁石表面にNiやAlなどの耐食性金属や撥水性のシラン系被膜を形成して実用に供することが望ましい。また、改質表面金属がDyやTbの場合にはNdと比較して空気中での酸化進行が著しく遅いため、磁石の用途によっては耐食性被膜を設けることを省略することも可能である。

【0034】

【実施例】

以下、本発明を実施例にしたがって詳細に説明する。

(実施例1)

Nd_{12.5}Fe_{78.5}Co₁B₈組成の合金インゴットからストリップキャスト法によって厚さ0.2～0.3mmの合金薄片を製作した。次に、この薄片を容器内に充填し、500kPaの水素ガスを室温で吸収させた後に放出させることにより、大きさ約0.15～0.2mmの不定形粉末を得て、引き続きジェットミル粉碎をして約3μmの微粉末を製作した。

【0035】

この微粉末にステアリン酸カルシウムを0.05wt%添加混合した後に磁界中プレス成形をし、真空炉に装填して1080℃で1時間焼結をして、18mm角の立方体磁石ブロック素材を得た。

【0036】

次いで、この立方体磁石ブロック素材に砥石切断と外径研削、及び超音波穴あけ加工をして外径1mm、内径0.3mm、長さ3mmの円筒形状磁石を製作した。この状態のままのものを比較例試料(1)とした。体積2.14mm³、表面積13.67m²、表面積／体積の比は6.4mm⁻¹である。

【0037】

次に、図1に示す3次元スパッタ装置を用い、この円筒形状磁石表面へ金属膜を成膜した。ターゲットとして、ディスプロシウム(Dy)金属を用いた。円筒形状磁石の筒内部には、電極線として直径0.2mmのタンクステン線を挿入させた。用いた輪状ターゲットの大きさは、外径80mm、内径30mm、厚さ20mmとした。

【0038】

実際の成膜作業は以下の手順で行った。上記円筒形状磁石の筒内部にタンクステン線を挿入してセットし、スパッタ装置内を 5×10^{-5} Paまで真空排気した後、高純度Arガスを導入して装置内を3Paに維持した。次に、陰極切り替えスイッチを(A)側にして、RF出力20WとDC出力2Wを加えて10分間の逆スパッタを行って磁石表面の酸化膜を除去した。続いて、切り替えスイッチを(B)側にして、RF出力80WとDC出力120Wを加えて6分間の通常スパッタを行った。

【0039】

得られた成膜磁石は、装置内を大気圧に戻した後にスパッタ装置に連結したグローブボックスに大気に触れずに移送して、同じく該グローブボックス内に設置した小型電気炉に装填して初段を700～850℃で10分間、2段目を600℃で30分間の熱処理を行った。これらを本発明試料(1)～(4)とした。なお、熱処理における磁石の酸化を防止するため、グローブボックス内は精製Arガスを循環させ、酸素濃度を2ppm以下に、露点を-75℃以下に維持した。

【0040】

各試料の磁気特性は、4.8MA/mのパルス着磁を印加した後に振動試料型磁力計を用いて測定した。表1に、各試料の磁気特性値を、図2に、比較例試料(1)及び本発明試料(1)と(3)の減磁曲線を抜粋して示す。

【0041】

表1から明らかなように、Dy金属成膜とその後の熱処理によって本発明試料はいずれも比較例試料より高いエネルギー積BH_{max}を示し、特に、試料(3)においては比較例試料(1)と比較して38%の回復が認められた。この理由は、機械加工によって損傷を受けたNdリッチ層が修復強化されたことによると推察され、その結果として、図2の減磁曲線の形状から明らかなように、未処理の比較例試料と比較して表面改質された本発明試料の角型性(H_k/H_{cj})が著しく改善されている。ここで、H_kは、減磁曲線上において磁化の値が残留磁化の90%に相当するときの磁界を意味する。

【0042】

【表1】

試料名	初段温度 (℃)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	B _r (T)	H _{cj} (MA/m)	H _k /H _{cj} (%)
比較例試料(1)	—	247	1.31	1.07	23
本発明試料(1)	700	283	1.33	1.27	54
本発明試料(2)	750	304	1.34	1.31	68
本発明試料(3)	800	341	1.35	1.34	76
本発明試料(4)	850	337	1.33	1.38	77

【0043】

上記測定後の試料についてDy膜の観察を行った。まず、本発明試料(1)について、樹脂に埋め込み研磨した後に硝酸アルコールで軽くエッチングをし、500倍の光学顕微鏡で観察した。その結果、約2μmの皮膜が試料の外周全面に均一に形成されていることがわかった。

【0044】

また、本発明試料(2)については、分析型走査型電子顕微鏡を用いて磁石の内部構造を観察した。その結果、図3(a)の反射電子像に示すように、試料表面部はDy成膜とその後の熱処理によって内部と異なった構造を呈していた。また、図3(b)のDy元素像によれば、表面層に高濃度のDyが存在すると同時に、試料内部にもDy元素が拡散浸透していることがわかり、拡散深さはおよそ10μmであることがわかった。なお、像中央部に見られるDy高濃度箇所は研

磨時に剥がれた表層が一部転写したためと推測される。

【0045】

(実施例2)

実施例1において製作した外径1mm、内径0.3mm、長さ3mmの円筒形状磁石に、Nd、Dy、Pr、Tb、及びAlの各金属をそれぞれ成膜した。ここでNdとAlのターゲット寸法は、実施例1のDyと同じく外径80mm、内径30mm、厚さ20mmとし、PrとTbターゲットは、上記Alターゲットの試料に対向する面にのみ厚さ2mmの各金属を貼付固定して製作した。

【0046】

これらの各金属ターゲットを3次元スパッタ装置に取り付けた後、円筒形状磁石をタンクスステン電極線に2個セットし、順次ターゲット交換をして各金属をそれぞれ成膜した。成膜作業は、装置内にArガスを導入して装置内圧力を3Paに維持し、RF出力20WとDC出力2Wを加えて10分間の逆スパッタを行い、続いてRF出力100WとDC出力200Wを加えて5分間スパッタを行った。

【0047】

各金属皮膜の厚さは、磁石2個の内1個を樹脂に埋め込んで顕微鏡観察した結果、Alが3.5μm、希土類金属は2.5～3μmの範囲であった。一方、他の磁石はグローブボックス内の小型電気炉に装填し、800℃で10分間と600℃で30分間の拡散熱処理を行って本発明試料(5)から(8)、及び比較例試料(2)とした。

【0048】

なお、比較例試料(1)は表1より再掲載し、比較例試料(3)はNdを成膜したまま熱処理を施さない試料である。得られた磁石試料の磁気特性を表2に示す。表2から明らかのように、成膜金属がAlの場合には金属膜のない比較例試料(1)とほぼ同等の特性であり、表面改質の効果が見られない。また、比較例試料(3)は拡散熱処理を実施しないために拡散層が形成されず、磁気特性の特性の回復はみられない。一方、本発明試料はいずれも保磁力Hcjとエネルギー積BH_{max}が大幅に回復した。

【0049】

【表2】

試料名	成膜金属	(BH) _{max} (kJ/m ³)	B _r (T)	H _{cj} (MA/m)	H _k /H _{cj} (%)
比較例試料(1)	-	247	1.31	1.07	23
比較例試料(2)	Al	243	1.30	1.05	31
比較例試料(3)	Nd	249	1.29	1.09	25
本発明試料(5)	Nd	352	1.35	1.25	74
本発明試料(6)	Dy	358	1.33	1.43	77
本発明試料(7)	Pr	355	1.36	1.34	72
本発明試料(8)	Tb	366	1.34	1.58	81

【0050】

(実施例3)

Nd₁₂Dy_{2.5}Fe_{76.5}Co₁B₈組成の焼結磁石ブロックを、切断、研削、及び穴あけをして、外径10mm、内径3mm、長さ1.4mmの円盤形状磁石を作製した。体積100mm³、表面積200m²、表面積/体積の比は2.0m⁻¹である。その表裏面にTb膜を形成した。スパッタリング条件は、RF出力40WとDC出力2Wを加えて10分間の逆スパッタを行った後、RF出力150WとしてDC出力を100~800Wまで可変させてスパッタ条件の異なる磁石を作製した。

【0051】

ここで成膜したTb膜厚は、予めDC出力と膜厚との関係を調べた後に実施して、100Wのときに20分間、800Wのときに5分間として、いずれの磁石の成膜厚さもおよそ3μmとなるようにスパッタ時間の制御をした。また、本実施例においては成膜後の拡散熱処理を実施せずに、成膜時の磁石試料の温度上昇によりTb金属の熱拡散を意図した。成膜時の試料温度はDC出力の増加にしたがって上昇し、DC出力が600Wのときに試料の赤熱が認められたため、このときの温度が約700°Cと推定された。Tb金属の拡散深さは、磁気特性測定後に各試料を埋め込んで分析型走査電子顕微鏡を用い、Tb元素像の磁石試料表面からの分布状況から測定した。

【0052】

得られた磁石試料の磁気特性を表3に示す。表3から明らかなようにDC出力の増加にしたがって試料加熱が起こり、拡散深さ t が $3 \mu\text{m}$ 以上の本発明試料(9)～(13)において 287 kJ/m^3 (約 36 MG Oe) 以上の高いエネルギー積が得られた。一方、試料加熱が不充分と推測される比較例試料(4)～(6)は、Tb金属の磁石中への拡散がほとんど認められないため低い値にとどまっている。このように、スパッタ条件を適宜選択することによって Tb 金属の磁石中への拡散を成膜と同時にやって、後の熱処理工程を省略することもできる。

【0053】

【表3】

試料名	DC出力 (W)	t (μm)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m^3)	B_r (T)	H_{cj} (MA/m)
比較例試料(4)	100	0	234	1.28	1.21
比較例試料(5)	200	0	237	1.27	1.22
比較例試料(6)	300	1	245	1.28	1.25
本発明試料(9)	400	3	287	1.30	1.48
本発明試料(10)	500	7	321	1.32	1.56
本発明試料(11)	600	10	330	1.33	1.63
本発明試料(12)	700	16	341	1.33	1.67
本発明試料(13)	800	35	335	1.32	1.68

【0054】

(実施例4)

$\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{78.5}\text{Co}_1\text{B}_8$ 組成の合金から、実施例1と同様の工程で外径5.2mm、内径1.9mm、厚さ3mmの円盤形状をした焼結磁石を製作した。この磁石に外径研削と内径研削加工を施した後、平面研削盤を使用して外径5mm、内径2mm、厚さが0.1mm, 0.2mm, 0.5mm, 0.8mm, 1.2mm, 1.8mmの各種寸法の円盤状磁石を得た。体積は約 $2 \text{ mm}^3 \sim 30 \text{ mm}^3$ 、表面積／体積の比は約 $21 \text{ mm}^{-1} \sim 2 \text{ mm}^{-1}$ の範囲である。

【0055】

これらの磁石をステンレス鋼電極線に通して保持し、神港精機製のアーク放電

型イオンプレーティング装置に取り付けた。そして、装置内を 1×10^{-4} Pa まで真空排気した後に高純度 Ar ガスを導入して装置内を 2 Pa に維持した。上記ステンレス鋼線に -600 V の電圧を印加して 20 rpm^{-1} で回転させながら、電子銃によって溶解蒸発させ、かつ熱電子放射電極とイオン化電極によってイオン化した Dy 粒子を、15 分間磁石表面に堆積させて膜厚 $2 \mu\text{m}$ の磁石試料を製作した。

【0056】

次に、この試料をグローブボックス内の小型電気炉に装填して、初段目を 850 °C で 10 分間、2 段目を 550 °C で 60 分間の拡散熱処理を行って、試料厚さ 0.1 mm の本発明試料 (14) から厚さ 1.8 mm の本発明試料 (19) とした。なお、研削加工後の磁石を厚さ順に比較例試料 (7) ~ (12) とした。

【0057】

図 4 に、これら試料の厚さ寸法、表面積/体積、体積をパラメータにしたときの磁気特性 (BH)_{max} の結果を示す。図 4 より、Dy 金属を成膜して拡散熱処理をした本発明試料 (14) ~ (19) は、未処理の比較例試料 (7) ~ (12) に対していずれの寸法においても (BH)_{max} の回復が見られた。特に、磁石試料の体積が 20 mm^3 より小さく、かつ表面積に対する体積比が 3 mm^{-1} より大きい場合、さらには体積が 10 mm^3 より小さく、かつ表面積に対する体積比が 5 mm^{-1} より大きい場合において、表面改質による磁気特性の回復効果が著しいことが判った。

【0058】

【発明の効果】

本発明によれば、希土類金属を機械加工によって変質損傷した磁石表面に成膜拡散することにより、切断、穴あけ、研削、研磨等の機械加工によって変質損傷した磁石表面層を修復し、磁気特性を大幅に回復させることができる。また、その結果として、微小で、高性能磁石を用いた超小型・高出力モータなどの実現に貢献するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法に好適に使用できる3次元スパッタ装置のターゲット周辺の模式図である。

【図2】

本発明試料(1)と(3)、及び比較例試料(1)の減磁曲線を示すグラフである。

【図3】

Dy成膜後に熱処理した本発明試料(2)のSEM像(a:反射電子像、b:Dy元素像)を示す図面代用写真である。

【図4】

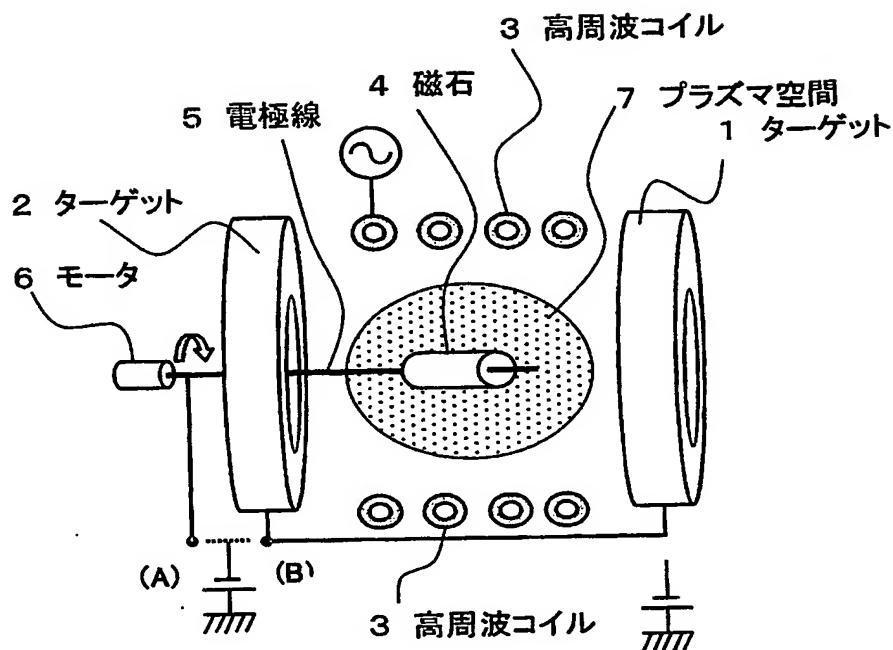
本発明及び比較例試料の、磁石試料寸法と(BH)_{max}の関係図である。

【符号の説明】

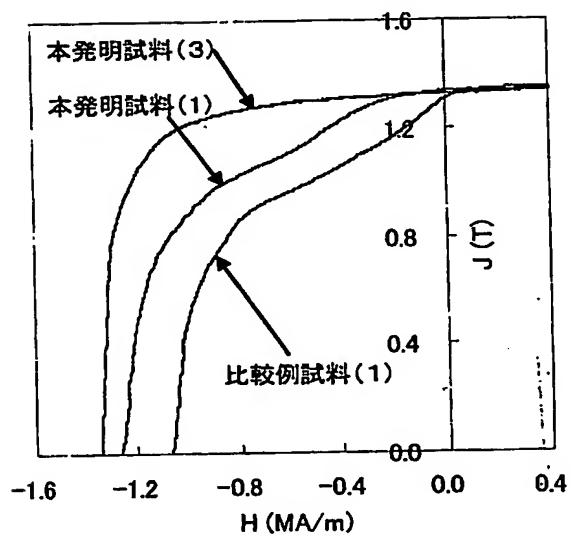
- 1、2：金属ターゲット
- 3：水冷式高周波コイル
- 4：円筒形状磁石
- 5：電極線
- 6：モータ
- 7：プラズマ空間

【書類名】 図面

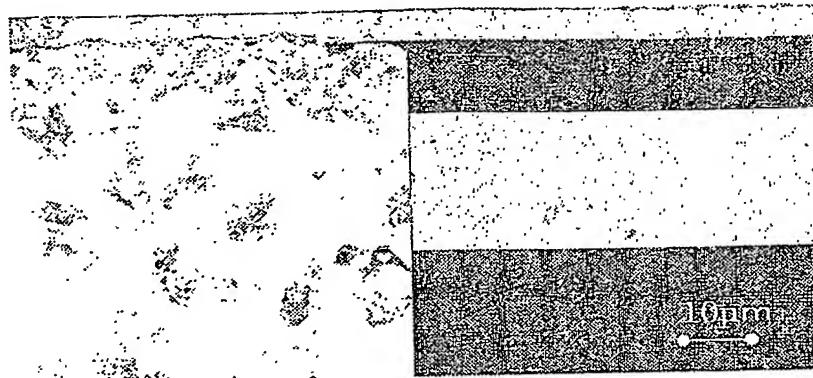
【図1】



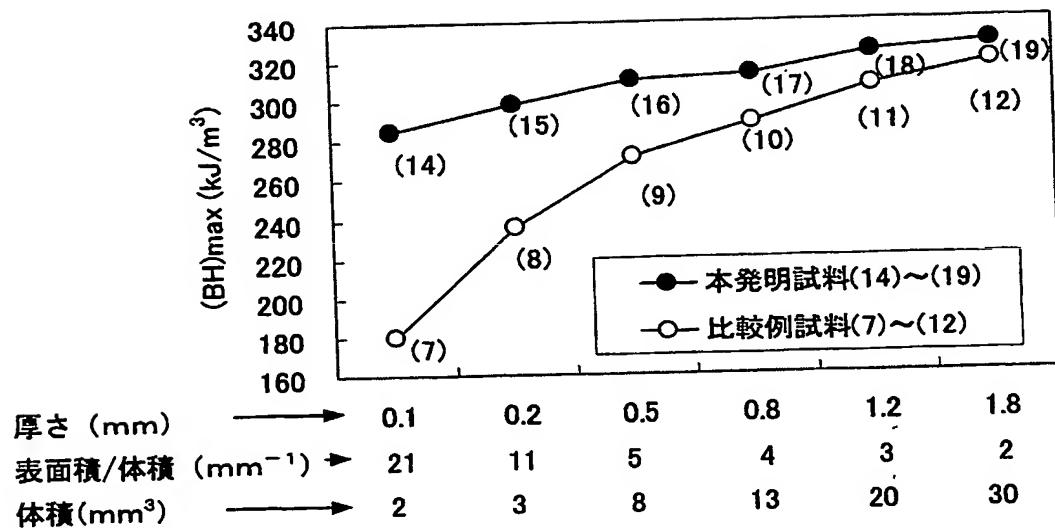
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高性能な希土類磁石を得ることを目的とし、特に、小体積の希土類磁石、及びそれを用いた超小型モータの製作に有効な手段を提供すること。

【構成】 磁石ブロック素材の機械加工により形成された希土類磁石であって、該磁石は、表面積／体積の比が 2 mm^{-1} 以上で、かつ体積が 100 mm^3 以下であり、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に希土類金属を、磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質して $(B H)_{\max}$ が 280 kJ/m^3 の以上の磁気特性を有する超小型製品用の微小、高性能希土類磁石。該減圧槽内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化した R 金属又は R 金属を含む合金を、該磁石の表面に 3 次元的に飛来させて成膜し、かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に R 金属を磁石表面から拡散浸透させる。

【選択図】 図 1

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】 特願2003- 96866
【承継人】
【識別番号】 503360115
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目 1番 8号
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】 沖村 憲樹
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417

【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2003-096866

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団

特願 2003-096866

出願人履歴情報

識別番号

[000183417]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名

住友特殊金属株式会社

特願 2003-096866

出願人履歴情報

識別番号 [300011416]

1. 変更年月日 2000年 2月 3日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府箕面市粟生間谷西1丁目4番地 グリーンヒル東箕面5
棟401号室

氏 名 町田 憲一

特願 2003-096866

出願人履歴情報

識別番号 [503360115]

1. 変更年月日 2003年10月 1日

[変更理由] 新規登録

住所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏名 独立行政法人 科学技術振興機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.